

JP06263881

Publication Title:

JP06263881

Abstract:

Abstract not available for JP06263881 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-26381

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 J 3/12
// C 0 8 L 33:08

識別記号 庁内整理番号
C E Y Z 9268-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-54235

(22)出願日 平成5年(1993)3月15日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 土屋 裕義

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 伊藤 喜一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 加藤 浩二

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高吸水性樹脂の造粒方法

(57)【要約】

【目的】 適当な粒径および狭い粒度分布を有する造粒物を効率的に生成し得る高吸水性樹脂粉末の造粒方法を提供する。

【構成】 高吸水性樹脂粉末100重量部に対し、無機粉末0.1~10重量部、水中油型の変性ワックスエマルジョンをワックス固型分として0.05~10重量部及び前記樹脂粉末の含水率が30~70重量%となるような量の水を混合し、次いで該混合物を乾燥させることを特徴とする、高吸水性樹脂粉末の造粒方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】高吸水性樹脂粉末100重量部に対し、無機粉末0.1～10重量部、水中油型の変性ワックスエマルジョンをワックス固型分として0.05～10重量部及び前記樹脂粉末の含水率が30～70重量%となるような量の水を混合し、次いで該混合物を乾燥させることを特徴とする、高吸水性樹脂粉末の造粒方法。

【請求項2】水中油型の変性ワックスエマルジョンのワックス固型物が変性ポリエチレンワックスである請求項1に記載の方法。

【請求項3】変性ポリエチレンワックスが、酸化ポリエチレンワックス、無水マレイン酸変性ポリエチレン、またはエチレン-無水マレイン酸共重合体である、請求項2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高吸水性樹脂粉末の造粒方法に関する。さらに詳しくは、本発明は適度の粒径を有し、かつ粒径分布の狭い高吸水性樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高吸水性樹脂は、紙おむつ、生理用品、使い捨て雑巾などの衛生用品や保水剤、土壌改良剤などの農園芸用品、更には汚泥の凝固剤、建材の結露防止剤や油類の脱水剤等の種々の用途に用いられている。これらの中でも、特に生理用品、おむつなどの衛生用品の分野での高吸水性樹脂の需要が増大している。

【0003】従来、アクリル系樹脂等の高吸水性樹脂は、一般に逆相懸濁重合、逆相乳化重合、水溶液重合等の重合方法によって重合体を合成した後、これをそのまま乾燥するか、または乾燥した後粉碎することにより製造されている。然しながら、上記の方法により製造された高吸水性樹脂粉末は、一般に粒度分布が広く、微粉をかなりの割合で含んでいる。このため、次に挙げるような問題が生じている。

(イ) 粉塵が発生し易く、このため作業環境の悪化や製品收率の低下を招きやすい。

(ロ) 他の材料を混合する際の混合性、分散性が悪い。

(ハ) 液体と接触した時に所謂「ままこ」を生成しやすい。

(ニ) 流動性が悪く、このため、ホッパーでのブリッジ形成、フラッシュ現象などがおこりやすい。

【0004】これらの問題に対する解決方法として、微粉の除去、有機バインダーを使用して顆粒化させる方法（特開昭63-154766号公報、特開平2-308820号公報）、界面活性剤存在下無機粉末を添加する方法（特開昭62-132936号公報、特開平2-284927号公報、特公平3-26204号公報）等が提案されている。

2

【0005】しかしながら、微粉の除去は新たに分離装置が必要となり、分離した微粉は処分しなければならず、いずれにしても経済的に不利である。有機溶剤系バインダーを使用する方法には、造粒後の乾燥工程における引火の危険性や、乾燥が不充分な時に製品中に残存する有機溶剤による人体の健康への悪影響が懸念される。これに対し、水溶性バインダーを用いた場合には、有機溶剤系のバインダー使用時の上記のような問題は生じないが、被造粒物が高吸水性で急速に水性液を吸収するという性質のために、水性液の均一な分散、混合が困難で高密度の大きな塊りを生じ易く、均質な造粒物を得ることが困難である。従って、造粒後、粉碎等により、適当な粒径にする必要がある。また、界面活性剤存在下に無機粉末を添加する方法では、実質的に不溶性の無機微粉末を添加する際の添加むらが生じ易く、それに伴なう粒径、嵩密度等における品質むらが生じ易く、更に、得られる顆粒状物の機械的強度が弱く、容易に破壊してしまう、等の欠点を有している。

【0006】上記のもの他に、吸水性樹脂粉末の表面に水溶液を噴霧して造粒させる方法（特開昭61-97333号公報）、吸水性樹脂を含む液に乾燥樹脂を混合し、攪拌しながら乾燥機内で加熱乾燥させる方法（特開昭57-117551号公報）等が提案されている。しかしながら、特開昭61-97333号公報記載のものは、液滴の大きさ、噴霧方法等の少しのばらつきにより、粒度分布の広い粒状ポリマーとなる欠点がある。特開昭57-117551号公報記載のものは、攪拌しながら乾燥する際に、粒子同志の摩擦の為に再び微粉が生成し、結果的に均一な造粒物をつくることが困難である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、従来、高吸水性樹脂粉末には、粉末粒径の不均一並びに微粉の高含有に起因する、粉塵の発生や低流動性、他の材との混合・分散性不良といった種々の問題点があった。これらの問題点に対する解決策として提案されている上記の種々の造粒方法にも、有機溶剤使用に伴なう人体健康への悪影響に対する懸念や、粒度が均一な造粒物を得ることが困難である、といった欠点が伴う。従って、本発明は、適度な粒径と狭い粒度分布を有する造粒物を効率的に生成し得る高吸水性樹脂粉末の造粒方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】高吸水性樹脂に一定量の無機粉末及び一定量の特定のワックスエマルジョンを混合し、然る後に乾燥される方法により上記目的が達成されることが本発明者らにより見出された。即ち、本発明の高吸水性樹脂の造粒方法は、高吸水性樹脂粉末100重量部に対し、無機粉末0.1～10重量部、水中油型の変性ワックス

エマルジョンをワックス固型分として0.05~1.0重量部及び前記樹脂粉末の含水率が30~70重量%となるような量の水を混合し、次いで該混合物を乾燥させることを特徴とするものである。

【0009】〔発明の具体的説明〕

〈高吸水性樹脂〉本発明の造粒方法が適用される高吸水性樹脂粉末は特に限定されず、任意の高吸水性樹脂に適用可能である。具体例としては、ポリアクリル酸ソーダ等のアクリル酸塩系重合体架橋物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体架橋物のケン化物、デンプン-アクリル酸塩グラフト共重合体架橋物、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体架橋物のケン化物、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコール架橋物が挙げられる。高吸水性樹脂粉末は、逆相懸濁重合、逆相乳化重合、水溶液重合等の方法によって重合体を合成した後、そのまま乾燥し、または乾燥後、粉碎し、あるいは樹脂中の官能基と反応性を有する2個以上の官能基を有する架橋剤で表面架橋することにより一般に製造されるが、これらの方法に限定されるものではなく、任意の方法により製造されたものでよい。

【0010】〈無機粉末〉本発明においては、得られる高吸水性樹脂造粒体に適度な強度を付与するために、また造粒体の吸水速度を大きくするために、無機粉末を混合する。本発明で使用可能な無機粉末としては、例えば二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化チタン、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、リン酸マグネシウム、硫酸カルシウム、珪藻土、ペントナイト、ゼオライト、その他の金属酸化物等が挙げられる。特に二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化チタンが好ましい。これら無機粉末の粒子径は、一般に200μm以下、特に100μm以下であることが好ましい。無機粉末の添加量は、高吸水性樹脂粉末100重量部に対して、一般に0.1~1.0重量部、好ましくは0.5~5重量部である。無機粉末の添加量が0.1重量部より少い場合は効果が十分に発現せず、1.0重量部より多い場合は吸水性能に悪影響を及ぼすので好ましくない。

【0011】〈水中油型変性ワックスエマルジョン〉前記無機粉末を混合した高吸水性樹脂に水を添加し、混合しながら吸水させ、その後、乾燥させることのみによつても造粒体は得られるが、局所ブロックの発生等による造粒体粒径の不均一や、造粒体の強度不足といった欠点が伴う。このような欠点をなくし、粒径が均一で、強度の大きい造粒体を得るため、本発明の方法においては、水中油型の変性ワックスエマルジョンを水の替わりに、あるいは水と併用して使用する。本発明で使用し得る水中油型の変性ワックスエマルジョン中の変性ワックス成分については、適度な分散効果および凝集力を有するものであれば特に限定はされないが、好ましくは変性ポリエチレンワックスが用いられる。変性ポリエチレンワックスとしては、酸化ポリエチレンワックス、無水マレイ

ン酸変性ポリエチレン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、等が挙げられる。前記変性ワックスは、常法により水中で乳化し、水中油型のエマルジョンとして使用する。従つて、前記変性ワックスは、乳化の際用いる乳化剤および乳化助剤を含んだものであつてもよい。水中油型の変性ワックスエマルジョンは、高吸水性樹脂粉末100重量部に対し、ワックス固型分として0.05~1.0重量部、好ましくは0.5~5重量部の量で使用される。0.05重量部未満では、分散効果が不充分であり、局所ブロックが生じ、乾燥後粒子の大きな塊状物が生じたり、造粒物強度が弱くなる場合がある。1.0重量部超過では、適当な粒子径のものが得られなかつたり、吸水性能が低下する場合がある。

【0012】〈水分量〉本発明の方法において添加されるべき水の量は、高吸水性樹脂粉末の性能によつても左右されるが、好適には、樹脂粉末の含水率〔含水率(%) = 添加水量 / (高吸水性樹脂粉末重量 + 添加水量) × 100〕が30%~70%となるような量である。上記含水率が30%未満では、造粒効率や造粒物強度が低下する場合があり、70%超過では、局所ブロックの発生、乾燥効率の低下、造粒物の吸水性能の低下、等の問題が生じる場合がある。

【0013】〈造粒(混合および乾燥)〉本発明の方法によれば、高吸水性樹脂粉末、無機粉末、水中油型の変性ワックスエマルジョンおよび水を先ず混合する。この混合のための装置としては、2種以上の粉体、或いは粉体と液体を機械的に混合または分散出来るものであれば、任意の周知の混合装置を使用することが出来る。使用可能な混合装置の例としては、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ナウターミキサー、パドル型混合機等が挙げられる。上記の混合によつて得られた高吸水性樹脂粉末複合体を、次に適当な含水率まで乾燥させるが、乾燥方法は特に限定されるものではなく、高吸水性樹脂粉末、無機粉末および変性ワックスの機能を阻害しない方法ならばどのような方法で行なつてもよい。乾燥に使用される装置としては、パドル型乾燥機、ロータリー型乾燥機、流動層乾燥機等が挙げられる。

【0014】
40 【実施例】以下実施例、比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。尚、実施例中「部」なる表現は全て「重量部」を意味する。

製造例1 [逆相懸濁重合によるパール状ポリアクリル酸ソーダ架橋物の製造]
アクリル酸124.5gを500ccビーカーに取り、35℃以下の冷却下25%の苛性ソーダ水溶液193.4gで中和し、70%部分中和されたアクリル酸モノマーを得た。これに0.05gの過硫酸カリウム(KPS)および0.07gのN,N'-メチレンビスアクリルア

ミドを加え、よく混合し、調整液とした後、15分間N₂パブリングを行なった。1リットル容のセバラブルフラスコにシクロヘキサン350gを入れ、ソルビタンモノステアレート1.75gを溶解し、次いで20℃にて、N₂パブリングを15分間行なった後、前記アクリル酸部分中和モノマー調整液を攪拌下全量滴下した。次いで50℃/時の昇温速度で系内を75℃に昇温し、さらに1時間75℃に維持して重合を完結させた後、バス温を100℃にして、シクロヘキサンと水を共沸させ、脱水した。得られた脱水ポリマー150gを1リットルナス型フラスコに入れ、これにシクロヘキサン180gを加えてスラリーとした。このスラリーを攪拌しながら、水28g及びジグリシドキシプロピルジメチルシロキサン1.2gを添加し、室温で30分間攪拌した。次いで、105℃のバス中に30分間浸漬し、同バス温度を保持しながら減圧して蒸発乾固させ、平均粒径140μmのパール状ポリアクリル酸ソーダ架橋物を得た。尚この樹脂の含水率は約5%であった。

【0015】製造例2 〔静置水溶液重合によるポリアクリル酸ソーダ架橋物の製造〕

製造例1と同様の操作により、部分中和アクリル酸/KPS/N、N'-メチレンビスアクリルアミドの混合水溶液を調製した。ポリエステルシートで完全に上面をシールした平底ステンレス製バット(150mm×200mm)の上面シートに孔をあけ、ゴム管を通して系内を充分にN₂置換した。前記混合水溶液を前記バットに注いでからバットを70℃の温浴に浸し、重合を行なった。約10分後に最高温度110℃を示した。以後、70℃の温浴に浸した状態で2時間保持した後20℃迄冷却して、シート状のアクリル酸塩系重合体架橋物(ポリアクリル酸ソーダ架橋物)を得た。この重合体をバットから取り出し、細片にした後、真空乾燥機にて90℃で約3時間乾燥した。このようにして乾燥した細片を粉碎機により粉碎し、40~325メッシュの粒度のポリアクリル酸ソーダ架橋物を分取した。尚、この樹脂の含水率は、約3%であった。

【0016】実施例1

製造例1で得た高吸水性樹脂100部に対し、微粉末シリカ(富士デヴィソン化学製、サイロイド#63、平均粒径6μm)1部をスーパーミキサーにより混合後、ワックス固型分1.5重量%の水中油型ワックスエマルジョン(ワックス成分:酸化ポリエチレンワックス、分子量1400、酸価60)67部をパドル型混合機を用いて滴下しながら混合した。続いてロータリーキルンにて、減圧下、100℃で1時間乾燥させ、造粒物Aを得た。

【0017】実施例2

製造例1で得た高吸水性樹脂100部に替えて製造例2で得た高吸水性樹脂100部を用いる以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Bを得た。

【0018】実施例3

ワックス固型分1.5重量%の水中油型ワックスエマルジョン67部に替えて、ワックス固型分1.3重量%の水中油型ワックスエマルジョン76部を用いた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Cを得た。

【0019】実施例4

ワックス固型分1.5重量%の水中油型ワックスエマルジョン67部に替えて、ワックス固型分0.15重量%の水中油型ワックスエマルジョン67部を用いた以外は実施例1と同様の方法により造粒物Dを得た。

【0020】実施例5

ワックス成分を分子量2700、酸価30の酸化ポリエチレンワックスに替えた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Eを得た。

【0021】実施例6

微粉末シリカの量を10部に替えた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Fを得た。

【0022】実施例7

微粉末シリカの量を0.1部に替えた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Gを得た。

【0023】実施例8

微粉末シリカに替えて微粉末チタン(日本エロジル製P-25、平均粒径約21nm)を用いた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Hを得た。

【0024】実施例9

ワックス固型分1.5重量%の水中油型ワックスエマルジョン67部を用いる替わりに、ワックス固型分2.3重量%の水中油型ワックスエマルジョン44部を用いた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Iを得た。

【0025】実施例10

ワックス固型分1.5重量%の水中油型ワックスエマルジョン67部を用いる替わりに、ワックス固型分0.7重量%の水中油型ワックスエマルジョン151部を用いた以外は実施例1と全く同様の方法で造粒物Jを得た。

【0026】比較例1

製造例1で得た高吸水性樹脂100部に水67部をパドル型混合機を用いて混合した。続いてロータリーキルンにて減圧下、100℃で1時間乾燥させ、造粒物Kを得た。

【0027】比較例2

製造例1で得た高吸水性樹脂100部に対し、微粉末シリカ(富士デヴィソン化学製サイロイド#63、平均粒径6μm)1部をスーパーミキサーにより混合後、水67部をパドル型混合機を用いて滴下しながら混合した。続いてロータリーキルンにて減圧下100℃で1時間乾燥させ、造粒物Lを得た。

【0028】比較例3

ワックス固型分1.5重量%の水中油型ワックスエマルジョン67部を用いる替わりに、樹脂固型分1.5重量

%のPVA水溶液 (PVA: クラレ製PVA-217、ケン値度88%、PVA含有率94%) 67部を用いた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Mを得た。

【0029】比較例4

ワックス固型分1.5重量%の水中油型ワックスエマルジョン67部を用いる替わりに、ワックス固型分1.8重量%の水中油型ワックスエマルジョン82部を用いた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Nを得た。

【0030】比較例5

ワックス固型分1.5重量%の水中油型ワックスエマルジョン67部を用いる替わりに、ワックス固型分0.05重量%の水中油型ワックスエマルジョン67部を用いた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Oを得た。

【0031】比較例6

微粉末シリカの量を15部に替えた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Pを得た。

【0032】比較例7

微粉末シリカの量を0.05部に替えた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Qを得た。

【0033】比較例8

ワックス固型分1.5重量%の水中油型ワックスエマルジョン67部を用いる替わりに、ワックス固型分0.25重量%の水中油型ワックスエマルジョン400部を用いた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Rを得た。

【0034】比較例9

ワックス固型分1.5重量%の水中油型ワックスエマルジョン67部を用いる替わりに、ワックス固型分3.8重量%の水中油型ワックスエマルジョン26部を用いた以外は実施例1と全く同様の方法により造粒物Sを得た。

【0035】上記製造例、実施例および比較例で得られた高吸水性樹脂粉末およびその造粒物につき、以下の測定を行なった。

〈造粒收率〉分級篩にて80#オーバー品の重量比を造粒收率とした。

〈造粒品收率〉分級篩にて80#オーバーかつ20#ア

ンダー品の重量比を造粒品收率とした。

〈造粒品粒径〉分級篩にて80#オーバーかつ20#アンダー品の平均粒径を造粒品粒径とした。

〈破碎強度〉造粒品 (80#オーバーかつ20#アンダー品) 20gを内容積50ccの円筒形容器に入れ、さらに直径10mmのプラスチック製ポール1個を入れ、振盪器により5分間激しく振盪した後、造粒品中の80#アンダーの重量比率を破碎強度とした。

【0036】〈吸水能〉造粒物1gを400メッシュの

ナイロン袋 (10cm×10cm) に入れ、1リットルの0.9%生理食塩水に30分浸漬する。30分後ナイロン袋を引き上げ、15分水切り後、重量測定をし、ブランク補正をして、造粒物1gが吸収した0.9%生理食塩水の重量を吸水能とした。

〈吸水速度 (常圧)〉図1に示す装置を用いて測定した。造粒物1.1.0gを小穴のあいた支持板2の上の不織布3上におく。下面より0.9%生理食塩水4を接触させた時に造粒物1が10分間に0.9%生理食塩水を吸水する量を吸水速度 (常圧) とした。

【0037】〈吸水速度 (加圧)〉第2図に示す装置を用いて測定した。造粒物1.1.0gを小穴のあいた支持板2の上の不織布3上におく。さらに、周囲にガイド10を設け、造粒物におもり11 (12g/cm²相当) をのせ、下面より0.9%生理食塩水4を接触させた時に造粒物1が20分間に0.9%生理食塩水を吸水する量を吸水速度 (加圧) とした。

【0038】
【表1】

表 1

実施例/比較例	実施例 1	" 2	" 3	" 4	" 5	" 6	" 7	" 8	" 9	" 10
造粒物	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
造粒收率[%] (80℃±4℃)	95	98	94	98	94	97	92	95	86	99
造粒品收率[%] (80℃±4℃, 20kg/h-)	75	70	80	76	74	80	69	76	65	70
造粒品粒径 [μm]	410	450	350	420	405	420	350	415	330	460
破碎強度 [kg]	1.5	1.0	2.0	2.5	1.4	2.0	3.5	1.8	4.0	0.5
吸水能 [g/g]	55	45	54	55	55	46	54	53	54	53
吸水速度(常圧)	50	30	48	51	49	46	45	50	48	45
吸水速度(加圧)	20	12	18	19	21	17	20	21	21	18
ゲル強度	7.0	6.0	6.5	7.1	7.0	7.5	7.2	7.6	6.9	6.7

【0039】

【表2】

表 1 (つづき)

実施例/比較例	比較例						実施例-1						実施例-2	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	原体	原体
造粒物	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	Q	R	S	—	—
造粒機車(301 1-4)	60	70	99	80	99	95	75	99	70	—	—	—	—	—
造粒品吸率(16時間、204 T7f-)	4.5	5.5	5	4.8	4.3	7.5	6.0	1.5	5.0	—	—	—	—	—
造粒品粒径 [μm]	230	270	430	300	440	490	320	470	250	—	—	—	—	—
吸水速度	10.0	8.0	1.0	7.0	8.0	5.0	7.0	1.0	8.0	—	—	—	—	—
吸水装置	5.4	5.5	5.3	4.5	5.2	3.8	5.3	4.5	5.5	5.7	4.7	—	—	—
吸水速度(常圧) [g/g]	4.0	5.0	3.5	3.7	5.0	3.3	4.2	3.3	5.0	5.1	3.3	—	—	—
吸水速度(加圧)	2.0	2.1	1.2	1.5	2.0	1.5	1.9	1.1	1.9	2.1	1.5	—	—	—
ゲル強度	7.0	7.0	6.5	6.5	6.9	7.5	6.5	6.3	7.0	7.0	6.5	—	—	—

【0040】

【発明の効果】本発明の造粒方法によれば、適當な粒径を有し、粒度分布幅の狭い高吸水性樹脂造粒物が高収率で得られる。また、實質的に有機溶剤を含まない系で造粒するので衛生的で安全である。更に、造粒前後で高吸水性樹脂の吸水性能の實質的低下は見られない。従つて、本発明の造粒方法により得られた製品は衛生用品、農園芸用品などの種々の用途に好適に使用される。

【図面の簡単な説明】

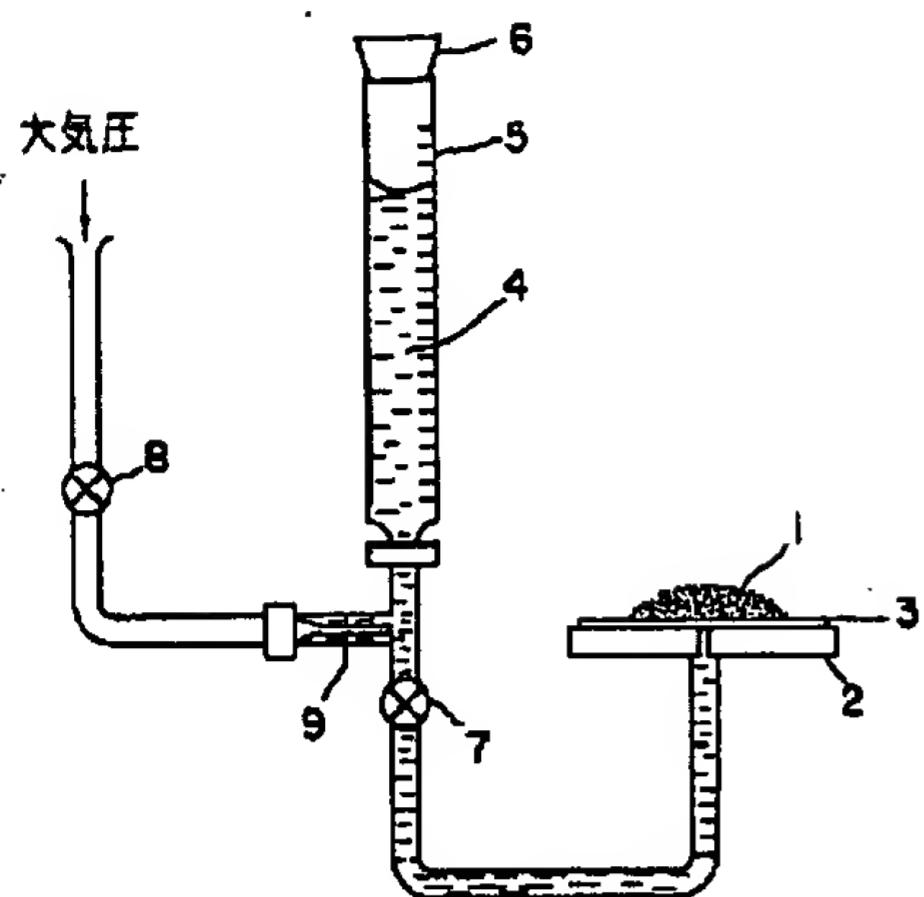
【図1】造粒物の吸水速度(常圧)を測定する装置の概略図である。

【図2】造粒物の吸水速度(加圧)を測定する装置の概略図である。

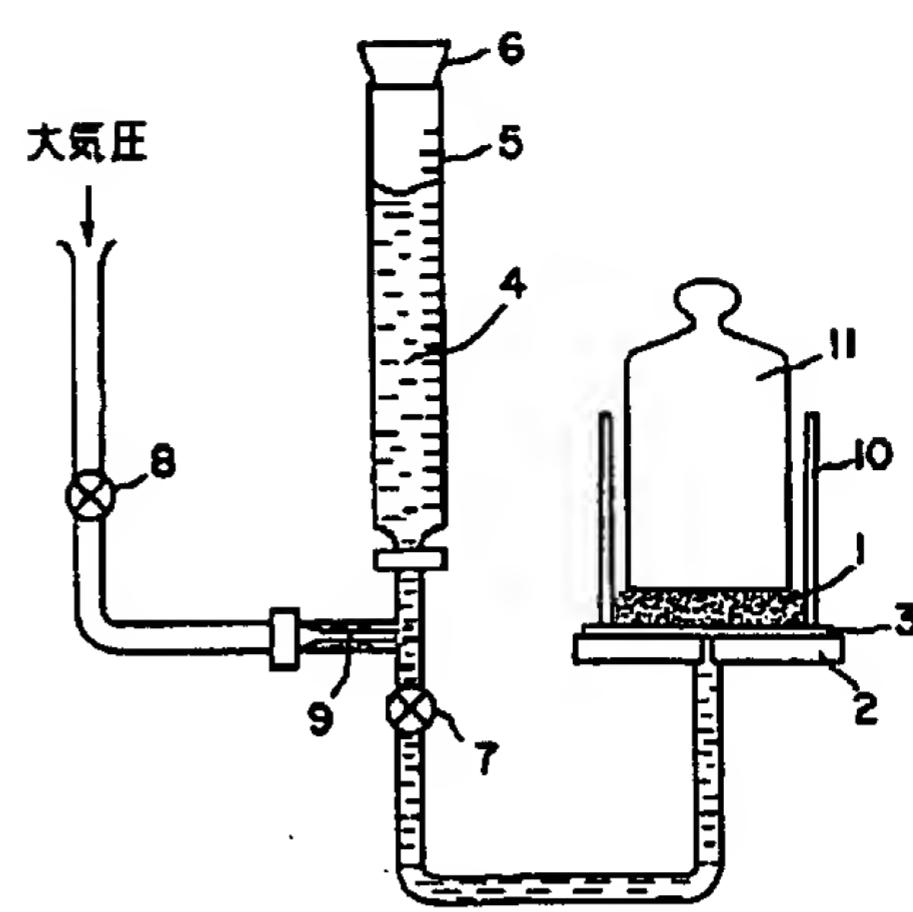
【符号の説明】

- 1 造粒物 (1 g)
- 2 小穴のあいた支持板
- 3 不織布
- 4 0.9%食塩水
- 5 ピューレット
- 6 ゴム栓
- 7 パルプ
- 8 パルプ
- 9 空気入口
- 10 ガイド
- 11 おもり

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 福島健一
三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内